第36卷 第3期 中国腐蚀与防护学报 Vol.36 No.3
2016年6月 Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection Jun. 2016

应变作用下Q235碳钢在$NaHCO_3$+NaCl溶液中的孔蚀行为

李阳恒 左 禹 唐聿明 赵旭辉

北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029

摘要: 用动电位极化、EIS和XPS等方法研究了应变作用下Q235碳钢在$NaHCO_3$+NaCl溶液中的孔蚀行为。结果表明：在0.2 mol·L^{-1} $NaHCO_3$+0.01 mol·L^{-1} NaCl溶液中，与无应变试样相比，8%的应变导致Q235碳钢的孔蚀电位E_b升高；随溶液Cl^-浓度升高，应变试样的E_b逐渐降低，当Cl^-浓度增大到0.1 mol·L^{-1}时，应变试样的E_b值降低到与无应变试样相同的水平。另一方面，应变导致Q235钢钝化膜中Fe^{3+}/Fe^{2+}比值减小，膜阻抗降低，电荷转移电阻变小，钝化膜的稳定性有所降低。在实验条件下应变导致E_b升高的现象归因于溶液中HCO_3^-的存在，应变促进钢表面的阳极溶解，进而促进了HCO_3^-在表面的优先吸附，一定程度上抑制了Cl^-促进孔蚀的作用。随溶液中HCO_3^-/Cl^-的比值降低，应变导致的E_b值变化逐渐减小直至消失。

关键词: Q235钢 孔蚀 应变 HCO_3^- 钝化膜

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2016)03-0238-07

Pitting Corrosion Behavior of Q235 Carbon Steel in $NaHCO_3$+NaCl Solution under Strain

LI Yangheng, ZUO Yu, TANG Yuming, ZHAO Xuhui

School of Materials Science and Engneering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

Abstract: The effect of strain on the pitting behavior of Q235 carbon steel in solutions of $NaHCO_3$+NaCl was studied by means of potentiodynamic polarization measurement, EIS and XPS. The results show that in a solution of 0.2 mol·L^{-1} $NaHCO_3$+0.01 mol·L^{-1} NaCl, a strain of 8% leads to an obvious increase of the pitting potential E_b of Q235 steel, but as the Cl^- concentration increased, the difference between the E_b values of strain and strain free samples decreased. When the Cl^- concentration increased to 0.1 mol·L^{-1}, the difference of E_b values disappeared. Besides, strain caused lower impedance, smaller charge transfer resistance R_{ct} and decreased the ratio Fe^{3+}/Fe^{2+} in the passive film, thereby reduced the stability of passive film. The phenomenon that strain caused the increase of E_b was attributed to that the strain promoted the anodic dissolution of Fe which in turn promoted the preferential adsorption of HCO_3^- on the surface, as the result the harmful effect of Cl^- on the passive film was inhibited. As the ratio HCO_3^-/Cl^- in the solution decreased, the effect of HCO_3^- decreased and finally disappeared.

Key words: Q235 steel, pitting corrosion, strain, HCO_3^-, passive film

定稿日期: 2015-05-11

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51171014和51210001) 资助

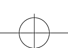
作者简介: 李阳恒，男，1990年生，硕士生

通讯作者: 左禹，E-mail: zuoy@mail.buct.edu.cn，研究方向为金属局部腐蚀及表面技术

DOI: 10.11902/1005.4537.2015.084

1 前言

小孔腐蚀是一种难以察觉并且破坏性很大的腐蚀形态，侵蚀性Cl^-对金属材料表面保护膜的破坏是孔蚀发生的主要原因[1,2]，小孔往往向深处迅速发展，从而导致设备腐蚀穿孔。缓蚀剂可以抑制一些体系



中孔蚀的发生[3-5]，但很多钢材在服役过程中会受到应力的影响，因此研究在应力作用下缓蚀离子与Cl^-竞争吸附对小孔腐蚀的影响具有重要的理论和实际意义。Vignal等[6,7]研究表明，316不锈钢在应力作用下形成的钝化膜中的载流子浓度明显大于未施加应力试样的钝化膜中的载流子浓度，与未施加应力试样的钝化膜相比，更容易发生孔蚀。Yang等[8]的研究表明，在应力状态下，在含Cl^-的溶液中304不锈钢钝化膜破坏的临界Cl^-浓度随着应力的增加而明显降低，因此在应力下形成的不锈钢钝化膜更容易发生孔蚀破坏。Guan等[9]研究了在酸性NaCl体系中循环应力对304不锈钢亚稳态孔蚀的影响，结果表明随着循环应力峰值的增大，亚稳态孔蚀形核率更高。此外，有研究者[10,11]认为生成的稳定腐蚀小孔在应力作用下更容易继续发展。然而，针对溶液中Cl^-和缓蚀离子同时存在的体系，关于应力或应变对Cl^-与缓蚀离子竞争吸附及其对孔蚀影响的研究还鲜有报道。袁玮等[12]研究了X80管线钢在不同应力下的孔蚀行为，结果表明在NaCl+$NaHCO_3$体系中当拉应力小于100 MPa时会抑制孔蚀，而拉应力大于200 MPa会促进孔蚀，作者认为原因是当外加应力不够大时，应力不足以破坏材料表面的腐蚀产物膜的完整性，腐蚀产物膜对Cl^-吸附和渗透过程产生了阻碍作用。

本文研究了应变作用下的Q235碳钢在含有Cl^-和HCO_3^-的体系中的孔蚀行为，利用动电位极化、电化学阻抗 (EIS) 和X射线光电子能谱 (XPS) 等方法研究了施加应力后Q235碳钢在所研究溶液中的钝化行为及钝化膜的稳定性，探究应变对Cl^-和HCO_3^-竞争吸附的影响，并与304不锈钢的结果进行了对比。

2 实验方法

2.1 实验材料及介质

研究材料为Q235碳钢和304不锈钢，化学成分见表1。研究Q235碳钢所使用的溶液为含有0.2 mol·L^{-1} $NaHCO_3$的NaCl溶液，其中NaCl选择0.01，0.02，0.05和0.10 mol·L^{-1} 4种浓度；研究304不锈钢所使用的溶液为3.5% (质量分数) NaCl溶液和含0.3 mol·L^{-1} $NaHCO_3$的3.5%NaCl溶液。

2.2 试样尺寸及实验装置

实验试样为哑铃型拉伸试样，尺寸如图1所示，厚度为1 mm。图2为实验加载装置示意图。

2.3 测试方法

试样表面用240~1000#水砂纸逐级打磨，用去离子水和无水乙醇清洗后再用硅酮红胶封样，使暴露的工作面积为0.1 cm^2。

将实验试样用加载装置施加拉应力至应变8% (不卸载)，采用三电极体系用CS350电化学工作站进行动电位极化扫描。实验试样为工作电极，Pt电极为辅助电极，饱和AgCl电极为参比电极。动电位极化之前，先在溶液中浸泡30 min并测量开路电位的变化，然后以0.1 mV·s^{-1}的速度从相对于开路电位−0.15 V开始进行采样频率为20 Hz的动电位极化扫描，直至电流突然开始持续上升发生稳定孔蚀为止，对应的电位即为孔蚀电位E_b。

将另一组试样拉伸到设计应变并在溶液中稳定后，在以0.1 mV·s^{-1}的速率动电位极化扫描至40 mV (SCE) 后，用Princeton-Parstat 2273电化学测试系统进行电化学阻抗测试。另一组同样以0.1 mV·s^{-1}的速率动电位极化扫描至40 mV后，将应变后的试片的工作面积部分剪下用ESCALAB250型XPS分析

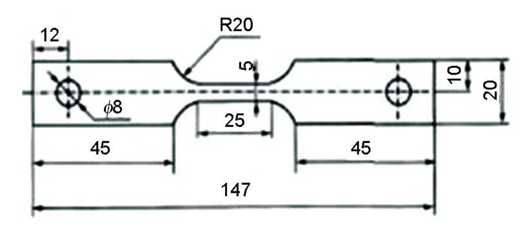


图1 拉伸试样图示

Fig.1 Size and shape of tensile sample (mm)

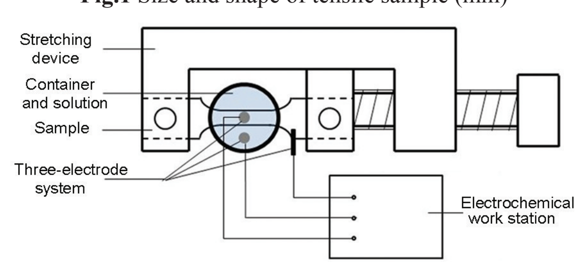


图2 拉伸装置及测试仪器图

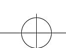
Fig.2 Electrochemical testing device under strain

表1 Q235碳钢与304不锈钢的化学成分

Table 1 Compositions of Q235 carbon steel and 304 stainless steel

(mass fraction / %)

Steel	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	O	N	Fe
Q235	0.110	0.740	0.012	0.0028	0.130	---	---	0.010	0.0040	Bal.
304	0.050	1.380	0.020	0.001	0.490	8.010	17.080	---	---	Bal.



仪进行分析，测量结果用C1s峰 (285 eV) 进行标定，并且用XPSPEAK41软件对Fe2p峰和O1s峰进行拟合解析。

3 结果与讨论

3.1 应变对Q235碳钢动电位极化曲线的影响

对无应变和8%应变两种条件下的Q235钢试样分别在含有0.2 mol·L^{-1} $NaHCO_3$的4种不同浓度的NaCl溶液中进行了动电位极化曲线测试，图3显示了当溶液中NaCl浓度为0.01 mol·L^{-1}时的测试结果。可以看到，施加8%应变后试样的腐蚀电位和钝化电流密度都没有明显变化，但E_b比无应变试样明显升高。随着溶液中Cl^-浓度升高，应变试样与无应变试样E_b值的差距逐渐减小；当Cl^-达到0.1 mol·L^{-1}时，8%应变试样的测试结果和无应变的差别不大，两者的E_b值很接近。图4给出了无应变和8%应变下Q235钢在不同Cl^-浓度下多组平行实验的E_b平均值及其分布，每组平行实验7次，所有试样的E_b值均随Cl^-浓度的升高而降低。在Cl^-浓度不大于0.05 mol·L^{-1}时，8%应变试样的E_b值高于无应变的试样；随着Cl^-浓度的增加，二者的差值减小；当Cl^-浓度为0.1 mol·L^{-1}时，二者的E_b值基本上无差别。

通常情况下，应力或应变会导致试样表面位错密度增大及应变能升高，而促进阳极溶解过程。但上述结果表明，8%应变作用下Q235碳钢的孔蚀电位与无应变相比反而升高，即应变在一定程度上抑制了孔蚀。由于实验溶液中含有$NaHCO_3$，因此HCO_3^-可能在其中起了重要作用。对于碳钢试样，在无$NaHCO_3$的NaCl溶液中只发生均匀腐蚀，因此为了证实HCO_3^-对小孔腐蚀的影响，采用304不锈钢试样在加有或不加HCO_3^-的溶液中进行了对比实验。

3.2 HCO_3^-对应变前后304不锈钢动电位极化曲线的影响

图5a为304不锈钢在3.5%NaCl溶液中无应变和8%应变两种条件下的动电位极化曲线。可以看到，拉伸至8%应变的试样的E_b变低，即应变促进了孔蚀的发生，这与前人的研究结论一致[13,14]，即在纯NaCl溶液中应力会促进不锈钢的小孔腐蚀。但是在3.5%NaCl溶液中加入0.3 mol·L^{-1}的$NaHCO_3$后，实验结果明显不同 (图5b)，不论有无应变，304不锈钢的E_b值都升高，HCO_3^-起到了抑制孔蚀的作用。另一方面，承受8%应变的试样，其E_b值比无应变试样的E_b更高，这一结果证实了关于碳钢的实验结果，即应变作用下孔蚀电位的升高是由于HCO_3^-的作用。

3.3 应变对Q235碳钢钝化膜影响

为了研究应变对Q235碳钢钝化膜的影响，将一组试样拉伸到设计应变并在溶液中稳定后，经动电位扫描至钝化电位40 mV (SCE) 后恒定，然后进行电化学阻抗测试，来观察Q235碳钢在无应变和8%应变条件下在含0.2 mol·L^{-1} $NaHCO_3$的0.01 mol·L^{-1} NaCl溶液中的钝化行为。图6为所得的电化学阻抗谱。由图6a可以看到，8%应变试样的低频阻抗值较低。对图6b的Nyquist图进行解析，利用图中等效电路拟合，其中，R_s表示溶液电阻，R_{ct}表示碳钢/溶液界面的电荷转移电阻，Q为界面双电层的常相位角元件，代表非理想的电容行为，其阻抗表达式如下[15]:

$$Z_Q = [Y_0(j\omega)^n]^{-1} \quad (1)$$

其中，n表示固体双电层偏离理想电容的程度，其范围是$0<n<1$，当n=1时，Q=C，代表纯电容行为；Y_0

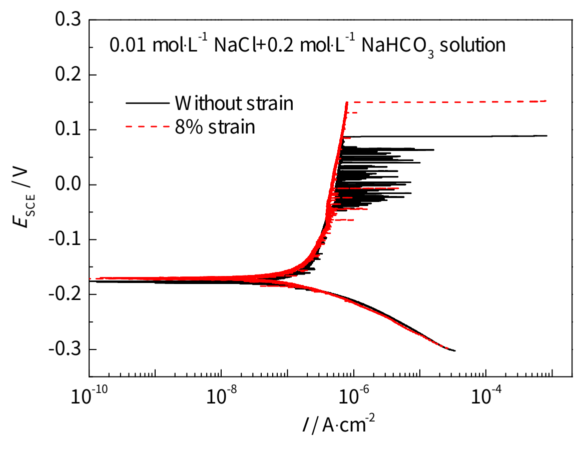


图3 在0.01 mol·L^{-1} NaCl+0.2 mol·L^{-1} $NaHCO_3$溶液中无应变与8%应变的Q235钢试样的动电位极化曲线

Fig.3 Polarization curves of Q235 steel samples with and without 8% strain in 0.01 mol·L^{-1} NaCl+0.2 mol·L^{-1} $NaHCO_3$ solution

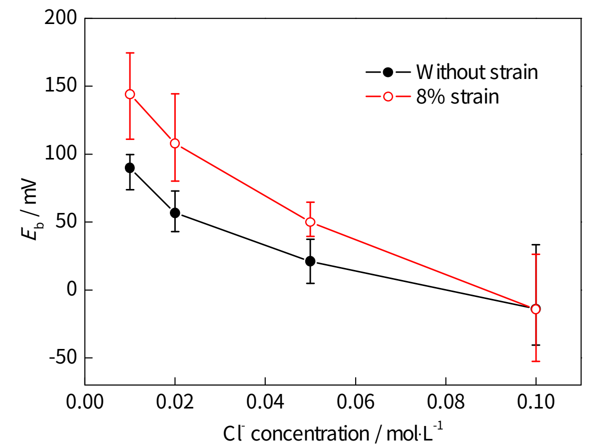


图4 无应变和8%应变下Q235碳钢在不同Cl^-浓度下的平均E_b及其分布

Fig.4 Average E_b values and their distributions for Q235 samples with and without 8% strain in 0.2 mol·L^{-1} $NaHCO_3$ solutions with different NaCl concentrations

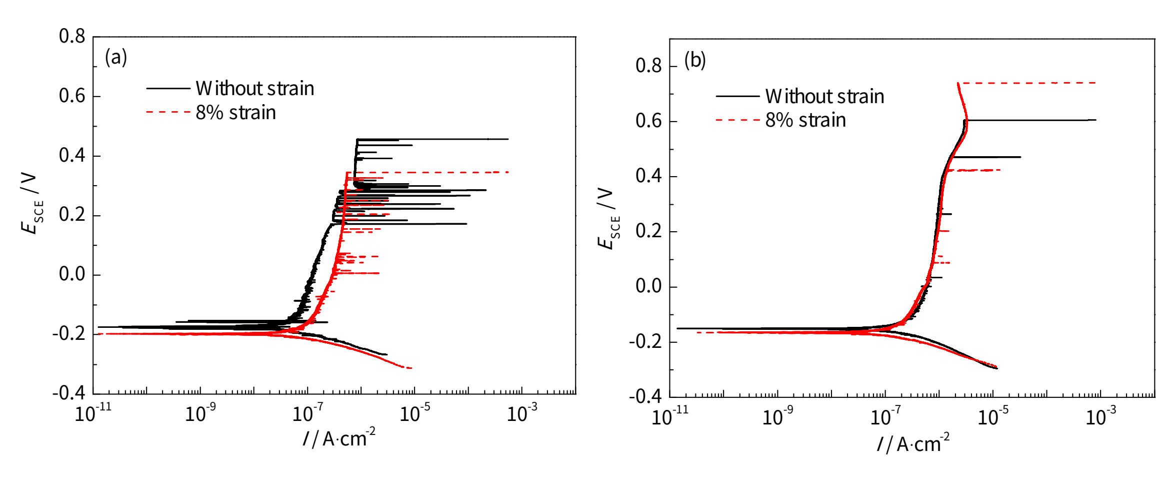


图5 在3.5%NaCl溶液和3.5%NaCl+0.3 mol·L^{-1} $NaHCO_3$溶液中无应变与8%应变条件下304不锈钢试样的动电位极化曲线

Fig.5 Potentiodynamic polarization curves of 304SS in 3.5%NaCl (a) and 3.5%NaCl +0.3 mol·L^{-1} $NaHCO_3$ (b) solutions with and without 8% strain

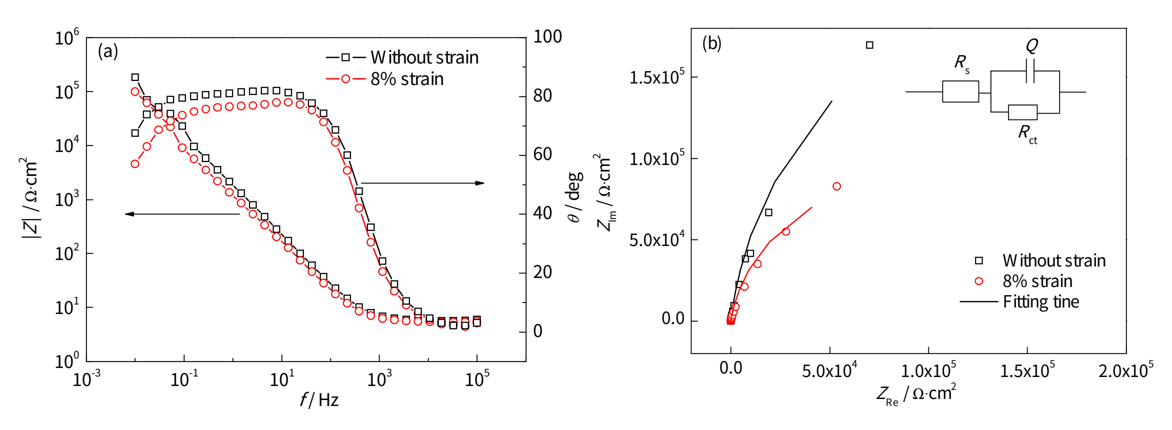


图6 无应变和8%应变的Q235碳钢试样慢速动电位极化扫描至40 mV后在含0.2 mol·L^{-1} $NaHCO_3$的0.01 mol·L^{-1} NaCl溶液体系中的电化学阻抗谱

Fig.6 Bode (a) and Nyquist (b) plots of Q235 carbon steel with and without 8% strain in 0.01 mol·L^{-1} NaCl+ 0.2 mol·L^{-1} $NaHCO_3$ solution after potentiodynamic polarization to 40 mV at 0.1 mV·s^{-1}

为基本导纳，用来表示碳钢表面的粗糙程度[15]。等效电路中各元件的拟合值如表2，可以看到，与无应变的Q235碳钢试样相比，8%应变试样的R_{ct}变小，即电荷转移电阻变小，其腐蚀反应更容易进行；而Y_0较大，n值略小，这说明8%应变的作用有可能使得Q235钢表面生成的钝化膜表面更粗糙。

3.4 XPS分析

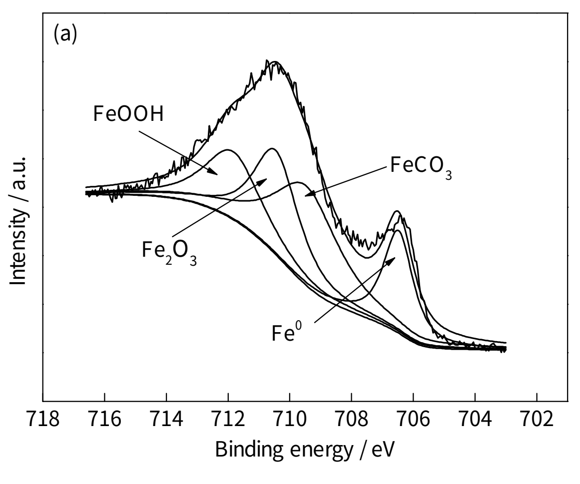
对另一组无应变或施加8%应变的Q235碳钢试样通过动电位极化至40 mV (SCE) 后，进行了表面的XPS分析。对Fe2p峰和O1s峰进行窄扫描并拟合，结果分别如图7和8所示。O1s峰由531.80，530.65，529.85和529.35 eV 4个峰组成，分别代表$FeCO_3$，FeOOH中的OH^-，Fe_2O_3和FeOOH中的O^{2-}[16,17]；Fe2p也可分解为结合能分别为711.90，710.50，709.60和706.45 eV的4个峰，分别对应于FeOOH，Fe_2O_3，$FeCO_3$和Fe^0[16-19]。通过对比无应变和8%应变试样

表2 无应变和8%应变Q235碳钢试样在慢速动电位极化扫描至40 mV后在含0.2 mol·L^{-1} $NaHCO_3$的0.01 mol·L^{-1} NaCl溶液体系中的等效电路元件拟合值

Table 2 Values of equivalent components of Q235 carbon steel with and without 8% strain in 0.01 mol·L^{-1} NaCl+0.2 mol·L^{-1} $NaHCO_3$ solution after potentiodynamic polarization to 40 mV

Strain	R_s / Ω·cm^2	R_{ct} / Ω·cm^2	Y_0 / Ω^{-1}·s^n·cm^{-2}	n
0	96.71	9.062×10^6	5.274×10^{-6}	0.9412
8%	90.56	3.439×10^6	8.176×10^{-6}	0.9182

的O1s峰可以看出，施加应变后的碳钢表面钝化膜中$FeCO_3$增多，Fe_3O_4和FeOOH减少。从Fe2p峰中也可以看到相同的变化，对Fe2p峰中各峰所占含量



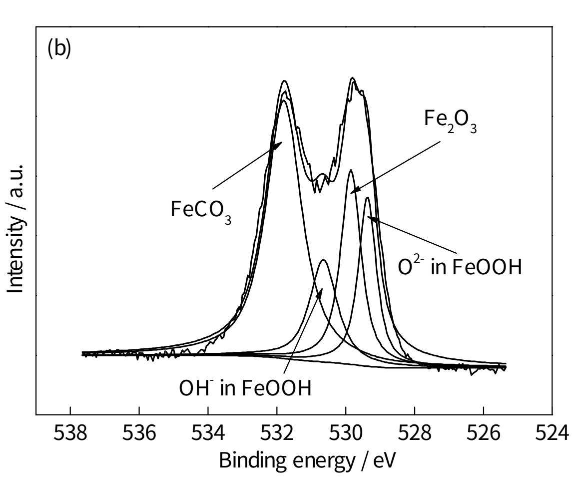
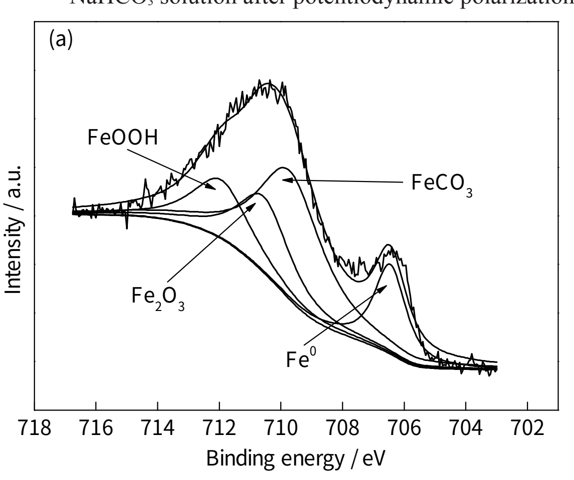


图7 无应变的Q235碳钢试样在0.01 mol·L^{-1} NaCl+0.2 mol·L^{-1} $NaHCO_3$溶液中慢速动电位极化扫描至40 mV (SCE) 后，其钝化膜表面的Fe2p和O1s XPS峰

Fig.7 Fitted Fe2p (a) and O1s (b) XPS spectra of Q235 surface without strain in 0.01 mol·L^{-1} NaCl + 0.2 mol·L^{-1} $NaHCO_3$ solution after potentiodynamic polarization to 40 mV



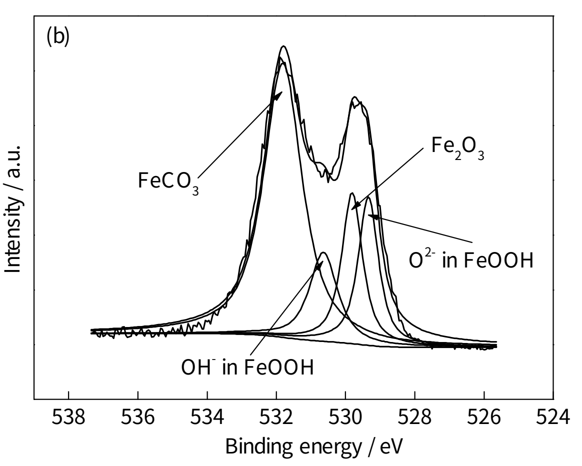


图8 8%应变的Q235碳钢试样在0.01 mol·L^{-1} NaCl+0.2 mol·L^{-1} $NaHCO_3$溶液中慢速动电位极化扫描至40 mV (SCE) 后，其钝化膜表面的Fe2p和O1s XPS峰

Fig.8 Fitted Fe2p (a) and O1s (b) XPS spectra of sample surface with 8% strain in 0.01 mol·L^{-1} NaCl solution with 0.2 mol·L^{-1} $NaHCO_3$ after potentiodynamic polarization to 40 mV

百分数进行定量分析，其结果如表3所示。可以看出，8%应变试样的Fe^{3+}/Fe^{2+}比值比无应变的更小。由于Fe^{2+}容易被氧化成Fe^{3+}，并且Fe_2O_3和FeOOH对电极起到的钝化作用比$FeCO_3$更强，所以Fe^{2+}含量较多的8%应变试样在实验条件下形成的钝化膜的稳定性较低。

3.5 讨论

前人研究[20]表明，试样表面的位错密度 (ρ) 随外加应力 (σ) 增加而增大，二者变化的关系为：

$$\rho \approx 2.62 \times 10^8 \sigma^2 \tag{2}$$

Li等[21]通过腐蚀电化学理论推导了金属表面ρ与宏观腐蚀电流密度I的关系式：

$$I = I_0 \exp[\beta n F(\varphi_a - \varphi_e)/RT] \times \exp[\beta n F V/RT] \cdot \rho \cdot \psi \times 10^{-15} \tag{3}$$

其中，I_0是金属阳极溶解的交换电流密度，φ_e是反应平衡电位，V是电动势，α和β分别是阳极和阴极反应的Tafel斜率，φ_a是无位错点阵中原子的电动势，ψ是位错中溶解原子的比值，n为溶解原子价态，F, R和T分别是Faraday常数、气体常数和绝对温度。

综合式 (2) 和 (3) 可以得到金属表面阳极溶解速率与所承受应力之间的关系：外加应力越大，其表面位错密度越大，阳极溶解速率也越大。因此，碳钢受力应变至8%后，其表面Fe原子的阳极溶解速率增大。钝化电位下钝化膜处于溶解和再钝化的动态平衡状态中，溶解速率增大会导致钝化膜的稳定性降低，这与EIS和XPS的分析结果是一致的。

另一方面，对碳钢在$NaHCO_3$溶液中的阳极极化行为的研究[22]表明，在HCO_3^-溶液中，随着极化电

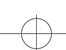


表3 Q235碳钢钝化表面的Fe2p峰拟合后的各物质含量

Table 3 Variations of each substance concentration and Fe^{3+}/Fe^{2+} ratio determined from Fe2p peaks in XPS spectra of the passive film surface formed on Q235 without and with 8% strain

Strain	FeOOH	Fe_2O_3	$FeCO_3$	Fe^0	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}/Fe^{2+}
0	20.97%	26.08%	35.95%	17.03%	47.05%	35.95%	1.309
8%	17.84%	21.53%	45.09%	15.54%	39.37%	45.09%	0.873

位的升高，阳极溶解产生的Fe^{2+}会与溶液中的HCO_3^-和OH^-发生吸附反应生成$Fe(HCO_3)_{ad}$和$Fe(OH)_{ad}$等产物，进而在更高的电位下形成$FeCO_3$，Fe_3O_4和FeOOH等对电极的钝化作用较强的产物，使Fe的溶解受到抑制，增强表面的钝化程度。XPS分析结果表明，应变作用下表面膜中的$FeCO_3$含量明显增加，即应变作用促进了HCO_3^-的吸附和反应。因此，综上所述，应变作用导致Fe表面更容易发生活性溶解，从而能够与HCO_3^-发生反应的铁离子也就更多，促进了HCO_3^-的优先吸附并反应形成$Fe(HCO_3)_{ad}$等产物，从而抑制了Cl^-的吸附和破坏钝化膜的作用，使得Q235碳钢的E_b升高。随着溶液中Cl^-浓度升高，即HCO_3^-/Cl^-比值降低，HCO_3^-与Cl^-竞争吸附的作用也逐渐降低，直至作用消失。

4 结论

(1) 在0.2 mol·L^{-1} $NaHCO_3$+0.01 mol·L^{-1} NaCl溶液中，与无应变试样相比，8%的应变导致Q235碳钢的孔蚀电位E_b升高；随Cl^-浓度升高，E_b的升高幅度逐渐减小，当Cl^-浓度增大到0.1 mol·L^{-1}时，E_b值降低到与无应变试样相同的水平。另一方面，8%的应变作用导致Q235碳钢在0.2 mol·L^{-1} $NaHCO_3$+0.01 mol·L^{-1} NaCl溶液中形成的钝化膜中Fe^{3+}/Fe^{2+}比值减小，膜阻抗降低，电荷转移电阻减小，钝化膜的稳定性有所降低。

(2) 在实验溶液中应变作用下E_b的升高是由于溶液中HCO_3^-的作用，即应变促进钢表面的阳极溶解，进而促进了HCO_3^-在表面的优先吸附，从而抑制了Cl^-对钝化膜的破坏作用；随溶液中HCO_3^-/Cl^-的比值降低，应变导致的E_b值变化逐渐减小直至消失。

参考文献

[1] Cheng Y F, Wilmott M, Luo J L. The role of chloride ions in pitting of carbon steel studied by the statistical analysis of electrochemical noise [J]. Appl. Sur. Sci., 1999, 152: 161

[2] Refeay S A M, Taha F, Abd El-Malak A M. Corrosion and inhibition of stainless steel pitting corrosion in alkaline medium and the effect of Cl^- and Br^- anions [J]. Appl. Sur. Sci., 2005, 242: 114

[3] Ait Albrimi Y, Ait Addi A, Douch J, et al. Inhibition of the pitting corrosion of 304 stainless steel in 0.5 M hydrochloric acid solution by heptamolybdate ions [J]. Corros. Sci., 2015, 90: 522

[4] Almobarak A N, El-Naggar M M, Al-Mufraj R S, et al. Carboxylic acids: Pitting corrosion inhibitors for carbon steel in alkaline medium and in the presence of chlorides [J]. Chem. Tech. Fuels Oils, 2014, 50(2): 170

[5] Rochdi A, Touir R, El Bakri M, et al. Protection of low carbon steel by oxadiazole derivatives and biocide against corrosion in simulated cooling water system [J]. J. Environm. Chem. Eng., 2015, 3: 233

[6] Vignal V, Oltra R, Verneau M, et al. Influence of an elastic stress on the conductivity of passive films [J]. Mater. Sci. Eng., 2001, A303 (1/2): 173

[7] Vignal V, Valot C, Oltra R, et al. Analogy between the effects of a mechanical and chemical perturbation on the conductivity of passive films [J]. Corros. Sci., 2002, 44(7): 1477

[8] Yang Q, Luo J L. Effects of hydrogen and tensile stress on the breakdown of passive films on type 304 stainless steel [J]. Electrochim. Acta, 2001, 46(6): 851

[9] Guan L, Zhang B, Yong X P, et al. Effects of cyclic stress on the metastable pitting characteristic for 304 stainless steel under potentiostatic polarization [J]. Corros. Sci., 2015, 93: 80

[10] Ma J, Zhang B, Wang J, et al. Anisotropic 3D growth of corrosion pits initiated at MnS inclusions for A537 steel during corrosion fatigue [J]. Corros. Sci., 2010, 52(9): 2867

[11] Rajabipour A, Melchers R E. A numerical study of damage caused by combined pitting corrosion and axial stress in steel pipes [J]. Corros. Sci., 2013, 76: 292

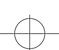
[12] Yuan W, Huang F, Hu Q, et al. Effects of applied tensile stress on electrochemical behavior of pitting of X80 pipeline steel [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2013, 33(4): 277
(袁玮, 黄峰, 胡骞等. 外加拉应力对X80管线钢点蚀电化学行为的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2013, 33(4): 277)

[13] Lv G C, Xu C C, Cheng H D. Critical chloride concentration for SCC of 304 stainless steel [J]. Prog. Chem. Ind., 2008, 27: 1284
(吕国诚, 许淳淳, 程海东. 304不锈钢应力腐蚀的临界氯离子浓度 [J]. 化工进展, 2008, 27(8): 1284)

[14] Shibata T, Shibata T. Passivity breakdown and stress corrosion cracking of stainless steel [J]. Corros. Sci., 2007, 49(1): 20

[15] Cao C N, Zhang J Q. Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy [M]. Beijing: Science Press, 2002
(曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论 [M]. 北京: 科学出版社, 2002)

[16] Zhou Y, Zuo Y. The passivation behavior of mild steel in CO_2 satu-



rated solution containing nitrite anions [J]. J. Electrochem. Soc., 2015, 162(1): C47

[17] Yamashita T, Hayes P. Analysis of XPS spectra of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in oxide materials [J]. Appl. Surf. Sci., 2008, 254(8): 2441

[18] Descostes M, Mercier F, Thromat N, et al. Use of XPS in the determination of chemical environment and oxidation state of iron and sulfur samples: Constitution of a data basis in binding energies for Fe and S reference compounds and applications to the evidence of surface species of an oxidized pyrite in a carbonate medium [J]. Appl. Surf. Sci., 2000, 165(4): 288

[19] Feng X, Zuo Y, Tang Y, et al. The influence of strain on the passive behavior of carbon steel in cement extract [J]. Corros. Sci., 2012, 65(12): 542

[20] Mughrabi H. Dual role of deformation-induced geometrically necessary dislocations with respect to lattice plane misorientations and/or long-range internal stresses [J]. Acta Mater., 2006, 54(13): 3417

[21] Li D, Zhu R, Zhang W. The acceleration mechanism of stress on anodic dissolution of bare metal surface [J]. Met. Trans., 1990, 21 (12)A: 3260

[22] Zhao J M, Zuo Y. Anodic polarization behaviors of carbon steel in bicarbonate solution [J]. Electrochemistry, 2005, 11(1): 27

